

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 593 466**

51 Int. Cl.:

**C08G 65/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.11.2013 PCT/EP2013/073535**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.05.2014 WO14079721**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.11.2013 E 13791973 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.06.2016 EP 2922892**

54 Título: **Procedimiento para la producción de politeresterpolioles a base de aceites naturales y su aplicación en espumas rígidas de poliuretano**

30 Prioridad:

**20.11.2012 EP 12193438**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**09.12.2016**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**KÖNIG, CHRISTIAN y  
KOCH, SEBASTIAN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 593 466 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de polieteresterpolioles a base de aceites naturales y su aplicación en espumas rígidas de poliuretano.

5 La presente solicitud se relaciona con un procedimiento para la fabricación de polieteresterpolioles a base de aceites naturales y su empleo en espumas rígidas de poliuretano.

Los polieteresterpolioles son una importante materia prima para la producción de plásticos de poliuretano (PU). En la producción de poliuretanos, la compatibilidad de los polioles con propelentes apolares, como por ejemplo pentano o ciclopentano, es un factor importante.

10 Sin embargo, los polioles de cadena recta, que se emplean para la producción de espumas rígidas de PU - es decir polioles con un índice de OH relativamente alto, como por ejemplo polioles basados en azúcares (sacarosa) - presentan, debido a su alta proporción de grupos funcionales polares, por lo general una compatibilidad al propelente y compatibilidad al pentano más bien reducida. Una solución para este problema en los polioles para espumas rígidas de PU la pueden ofrecer los polioles que, además de iniciadores multifuncionales, como por ejemplo azúcares o glicerina, contengan triglicéridos como componente hidrófobo. De este modo se pueden utilizar también materias primas naturales, como grasas o aceites, como componente para polioles y por consiguiente a fin de cuentas para espumas rígidas de poliuretano.

La producción de polieteresterpolioles es en principio conocida y se describe entre otras en la EP1923417.

20 La EP 1923417A1 describe, por ejemplo, la síntesis y empleo de polieteresterpolioles a base de mezclas de sorbitol/glicerina y/o sacarosa/glicerina con ésteres de ácido graso. Además, un 5-85%, preferentemente un 20-60% de los ésteres de ácido graso se emplea para la síntesis de los polioles conformes a la invención. El empleo de ésteres de ácido graso eleva la capacidad de estos polioles para sustancias hidrófobas como el ciclopentano. El documento muestra polioles con valores hidroxí menores de 400 mg/KOH y una funcionalidad < 4.1 para contenidos de aceite de soja del 23%, 37% y 52%. Estos polioles muestran una alta capacidad para sustancias hidrófobas como el ciclopentano. El índice de OH de los polieteresterpolioles descritos en este documento en los ejemplos se encuentra entre aproximadamente 50 mg KOH/g (entre otros en el ejemplo I) hasta menos de 460 mg KOH/g (Ejemplo H).

30 La WO 2012/084760 describe un procedimiento para la fabricación de polieteresterpolioles a base de materias primas renovables con especial interés en aceite de soja con empleo de catalizadores básicos con especial hincapié en KOH. Los polioles se neutralizan tras el paso de alcoxilación con ácido sulfúrico y la sal formada en este contexto queda en el producto. Otra reacción posterior con óxidos de alquileo con empleo del catalizador de DMC se describe asimismo; así mismo se muestra el empleo de los polioles así elaborados en espumas blandas de poliuretano. El índice de OH de los polieteresterpolioles descritos en este documento en la parte de los ejemplos se encuentra en de aproximadamente 50 a 60 mg KOH/g (véanse los ejemplos 1 a 4).

35 Se establece, por consiguiente, el objeto de proporcionar polioles lo más compatibles posible al propelente para aplicaciones de espuma rígida de PU; los polioles deberían tener, por consiguiente, un índice de OH de por lo menos 460 mg KOH/g, preferentemente de por lo menos 480 mg KOH/g. Además, la viscosidad de los polioles debería hallarse sin embargo en un rango aceptable, es decir no ser demasiado alta para garantizar la procesabilidad.

40 Se ha descubierto sorprendentemente que al analizar la dependencia de la compatibilidad con propelentes hidrófobos como ciclopentano en polieteresterpolioles para aplicaciones de espuma rígida (con un índice de OH de por lo menos 460 mg KOH/g, preferentemente de por lo menos 480 mg KOH/g) en función de la cantidad utilizada de éster de ácido graso, no ha mostrado sorprendentemente ninguna dependencia lineal de la cantidad de triglicérido a la compatibilidad del pentano, como esperaría el experto. Antes bien encontramos una concentración definida de la cantidad de triglicérido, que se encuentra entre el 2 y el 23%, a la que la capacidad para sustancias hidrófobas es máxima.

El objeto de la presente invención es, por consiguiente, un polieteresterpoliol, preferentemente un polieteresterpoliol homogéneo, con un índice de OH de 460 a 580 mg KOH/g, preferentemente de 480 a 580 mg KOH/g, de manera especialmente preferente de 480 a 570 mg KOH/g, de manera totalmente preferente de 480 a 550 mg KOH/g, que contiene el producto de reacción de

50 a1) del 5 al 63 % en peso, preferentemente del 21 al 50 % en peso, relativo al peso total del producto final, de uno o varios compuesto(s) con por lo menos dos grupos OH y/o compuesto(s) con por lo menos dos grupos NH o de mezclas de estos, con una funcionalidad media de 2,5 a 8, preferentemente de 4 a 6.5, de manera especialmente preferente de 4 a 6.0, de manera totalmente preferente de 4.2 a 5.5,

a2) del 2 al 23 % en peso, relativo al peso total del producto final, preferentemente un 10-22 % en peso de uno o varios triglicéridos de ácido graso, que contengan ácidos grasos con de 10 a 22 átomos de carbono, que no tengan ningún grupo OH libre,

5 a3) del 25 al 70 % en peso, preferentemente del 33% al 65 % en peso, relativo al peso total del producto final, de uno o de varios óxidos de alquileo con de 2 a 4 átomos de carbono.

Otro objeto de la presente invención consiste también un procedimiento para la producción de un polieteresterpoliol, preferentemente de un polieteresterpoliol homogéneo, con un índice de OH de 460 a 580 mg KOH/g, preferentemente de 480 a 580 mg KOH/g, de manera especialmente preferente de 480 a 570 mg KOH/g, de manera totalmente preferente de 480 a 550 mg KOH/g, donde se transforma

10 a1) del 5 al 63 % en peso, preferentemente del 21 al 50% en peso, relativo al peso total del producto final, de uno o varios compuesto(s) con por lo menos dos grupos OH y/o compuesto(s) con por lo menos dos grupos NH o de mezclas de estos, con una funcionalidad media de 2,5 a 8, preferentemente de 4 a 6.5, de manera especialmente preferente 4 a 6.0, de manera totalmente preferente de 4.2 a 5.5, con

15 a2) del 2 al 23 % en peso, relativo al peso total del producto final, preferentemente un 10-22 % en peso de uno o varios triglicéridos de ácido graso, que contienen ácidos grasos con de 10 a 22 átomos de carbono, que no tengan ningún grupo OH libre, y

a3) del 25 al 70 % en peso, preferentemente del 33% al 65 % en peso, relativo al peso total del producto final, de uno o de varios óxidos de alquileo con de 2 a 4 átomos de carbono, utilizando un catalizador básico.

20 En este contexto, el índice de OH se determinó en cada caso según la norma DIN 53240 (DIN = "Instituto Alemán de Normalización").

Otro objeto de la presente invención es además un procedimiento para la producción de un poliuretano, donde el polieteresterpoliol conforme a la invención, o un polieteresterpoliol producible según el procedimiento conforme a la invención, se transforma con por lo menos un isocianato, opcionalmente empleando por lo menos un propelente.

25 En un modo de operación preferente, en el polieteresterol conforme a la invención los polioles o poliaminas del componente a1) se seleccionan del grupo constituido por azúcares, pentaeritrita, sorbita, trimetilolpropano, glicerina, toluidendiaminas, etilendiaminas, etilenglicol, propilenglicol, agua y mezclas de estos.

En otro modo de operación preferente, el componente a1) contiene una mezcla de glicerina y sacarosa, preferentemente con una razón de mezcla de sacarosa a glicerina en el rango de 9:1 a 1:1, de manera especialmente preferente de sacarosa a glicerina de 4:1 a 1:1, relativa a los porcentajes en peso.

30 En otro modo de operación preferente, el componente a2) se selecciona del grupo constituido por aceite de soja, aceite de colza, aceite de palma, aceite de oliva, aceite de girasol, sebo, aceite de pescado y mezclas de estos, preferentemente de mezclas que contiene aceite de soja, aceite de colza y/ o aceite de palma, de manera especialmente preferente aceite de soja.

35 En otro modo de operación preferente, el óxido de alquileo del componente a3) se selecciona del grupo que contiene óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y mezclas de estos, preferentemente de mezclas que contienen óxido de propileno y óxido de etileno, de manera especialmente preferente óxido de propileno.

En otro modo de operación preferente, el polieteresterpoliol conforme a la invención posee una funcionalidad de 2,5 a 8, preferentemente de 4 a 6,5.

40 En otro modo de operación preferente, el polieteresterpoliol conforme a la invención tiene un índice de acidez menor o igual a 0,5 mg KOH/g, determinado según la norma DIN 53402.

En otro modo de operación preferente, el polieteresterpoliol conforme a la invención puede producirse con empleo de un catalizador amínico.

45 En un modo de operación preferente del procedimiento conforme a la invención, el catalizador básico se selecciona del grupo que contiene KOH, y compuestos amínicos, preferentemente compuestos amínicos, de manera especialmente preferente imidazol.

En otro modo de operación preferente del procedimiento conforme a la invención, el procedimiento se realiza en un paso de proceso, o sea de un solo paso.

En otro modo de operación preferente del procedimiento conforme a la invención, los polioles o poliaminas del componente a1) se seleccionan del grupo constituido por azúcares, pentaeritrita, sorbita, trimetilolpropano, glicerina, tolulendiaminas, etilendiaminas, etilenglicol, propilenglicol, agua y mezclas de estos.

5 En otro modo de operación preferente del procedimiento conforme a la invención, el componente a1) contiene una mezcla de glicerina y sacarosa, preferentemente con una razón de mezcla de sacarosa a glicerina en el rango de 9:1 a 1:1, de manera especialmente preferente de sacarosa a glicerina de 4:1 a 1:1, relativa a los porcentajes en peso.

10 En otro modo de operación preferente del procedimiento conforme a la invención, el componente a2) se selecciona del grupo constituido por aceite de soja, aceite de colza, aceite de palma, aceite de oliva, aceite de girasol, sebo, aceite de pescado y mezclas de esto, preferentemente de mezclas que contienen aceite de soja, aceite de colza y/o aceite de palma, de manera especialmente preferente aceite de soja.

En otro modo de operación preferente del procedimiento conforme a la invención, el óxido de alquileo del componente a3) se selecciona del grupo que contiene óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y mezclas de estos, preferentemente de mezclas que contienen óxido de propileno y óxido de etileno, de manera especialmente preferente de óxido de propileno.

15 En otro modo de operación preferente del procedimiento conforme a la invención el poliésteresterepoliol tiene una funcionalidad de 2,5 a 8, preferentemente de 4 a 6,5.

En otro modo de operación preferente del procedimiento conforme a la invención el poliésteresterepoliol tiene un índice de acidez de menor o igual a 0,5 mg KOH/g.

20 La Figura 1 describe la dependencia de la compatibilidad del pentano del polioliol obtenido de la cantidad empleada de aceite de soja (resultados de los ensayos ejemplares).

### Ejemplos

A continuación, se citan algunos ejemplos para la ilustración de la invención. Además, los ejemplos sólo sirven para propósitos ilustrativos y no deberían limitar en ningún caso el alcance de las reivindicaciones.

25 La solubilidad del pentano se determinó añadiendo pentano progresivamente al componente a medir. En exactamente 100 g del componente a analizar se agregó pentano en función de la solubilidad del pentano a esperar y se mezcló. Si la mezcla no era ni turbia ni bifásica, se tuvo que agregar otro pentano y mezclar de nuevo. Si la mezcla era bifásica, se dejaba al cristal estar abierto a temperatura ambiente, hasta que se evaporara el pentano excedente y la disolución restante era clara, y se pesó entonces de nuevo la cantidad disuelta de pentano. En caso de turbidez se cerró el cristal y se dejó estar a temperatura ambiente hasta que se hubieran formado dos fases.  
30 Posteriormente se llevó a cabo la evaporación y el repesado.

La viscosidad se determinó según la norma DIN a 25°C. El índice de OH se determinó según la norma DIN 53240.

#### Ejemplo 1: Elaboración de un poliésteréster con glicerina, sacarosa y aceite de soja

35 30,4 g de glicerina, 0,1 g de imidazol, 49,1 g de sacarosa, así como 12,0 g de aceite de soja se precargaron a 25 °C en un reactor. A continuación, se inertizó esto con nitrógeno. La caldera se calentó a 130 °C y se le dosificaron 148,4 g de óxido de propileno. Tras un tiempo de reacción de 7 h se evacuó durante 40 minutos en vacío total a 100 °C y a continuación se enfrió a 25 °C. Se obtuvieron 208,8 g de producto.

El poliésteréster obtenido poseyó los siguientes valores característicos:

índice de OH: 522,4 mg KOH/g

viscosidad (25 °C): 11957 mPas

40 compatibilidad del ciclopentano: 14%

#### Ejemplo 2: Elaboración de un poliésteréster con glicerina, sacarosa y aceite de soja

45 30,4 g de glicerina, 0,1 g de imidazol, 49,1 g de sacarosa, así como 24,0 g de aceite de soja se precargaron a 25 °C en un reactor. A continuación, se inertizó esto con nitrógeno. La caldera se calentó a 130 °C y se le dosificaron 136,4 g de óxido de propileno. Tras un tiempo de reacción de 5 h se evacuó durante 40 minutos en vacío total a 100 °C y a continuación se enfrió a 25 °C. Se obtuvieron 211,4 g de producto.

El poliéster obtenido poseyó los siguientes valores característicos:

índice de OH: 512,6 mg KOH/g

viscosidad (25 °C): 10465 mPas

compatibilidad del ciclopentano: 25%

5 **Ejemplo 3:** Elaboración de un poliéster con glicerina, sacarosa y aceite de soja

30,4 g de glicerina, 0,1 g de imidazol, 49,1 g de sacarosa, así como 36,0 g de aceite de soja se precargaron a 25 °C en un reactor. A continuación, se inertizó esto con nitrógeno. La caldera se calentó a 130 °C y se le dosificaron 124,4 g de óxido de propileno. Tras un tiempo de reacción de 4 h se evacuó durante 40 minutos en vacío total a 100 °C y a continuación se enfrió a 25 °C. Se obtuvieron 205,6 g de producto.

10 El poliéster obtenido poseyó los siguientes valores característicos:

índice de OH: 526,9 mg KOH/g

viscosidad (25 °C): 11294 mPas

compatibilidad del ciclopentano: 35%

**Ejemplo 4:** Elaboración de un poliéster con glicerina, sacarosa y aceite de soja

15 30,4 g de glicerina, 0,1 g de imidazol, 49,1 g de sacarosa, así como 60,0 g de aceite de soja se precargaron a 25 °C en un reactor. A continuación, se inertizó esto con nitrógeno. La caldera se calentó a 130 °C y se le dosificaron 100,4 g de óxido de propileno. Tras un tiempo de reacción de 8 h se evacuó durante 40 minutos en vacío total a 100 °C y a continuación se enfrió a 25 °C. Se obtuvieron 220,3 g de producto.

El poliéster obtenido poseyó los siguientes valores característicos:

20 índice de OH: 512,8 mg KOH/g

viscosidad (25 °C): 9639 mPas

compatibilidad del ciclopentano: 32%

**Ejemplo 5:** Elaboración de un poliéster con glicerina, sacarosa y aceite de soja

25 30,4 g de glicerina, 0,1 g de imidazol, 49,1 g de sacarosa, así como 84,0 g de aceite de soja se precargaron a 25 °C en un reactor. A continuación, se inertizó esto con nitrógeno. La caldera se calentó a 130 °C y se le dosificaron 76,4 g de óxido de propileno. Tras un tiempo de reacción de 7 h se evacuó durante 40 minutos en vacío total a 100 °C y a continuación se enfrió a 25 °C. Se obtuvieron 225,6 g de producto.

El poliéster obtenido poseyó los siguientes valores característicos:

índice de OH: 505,5 mg KOH/g

30 viscosidad (25 °C): 9243 mPas

Compatibilidad del ciclopentano: 16%

**REIVINDICACIONES**

1. Polieteresterpoliol con un índice de OH de 480 a 580 mg KOH/g de, determinado según la norma DIN 53240, que contiene el producto de reacción
- 5 a1) del 5 al 63 % en peso, preferentemente del 21 al 50 % en peso, relativo al peso total del producto final, de uno o varios compuesto(s) con por lo menos dos grupos OH y/o compuesto(s) con por lo menos dos grupos NH o de mezclas de estos, con una funcionalidad media de 2,5 a 8, preferentemente de 4 a 6.5, de manera especialmente preferente de 4 a 6.0, de manera totalmente preferente de 4.2 a 5.5,
- a2) relativo al peso total del producto final, un 10-22% en peso de uno o varios triglicéridos de ácido graso, que contienen ácidos grasos con de 10 a 22 átomos de carbono, que no tengan ningún grupo OH libre,
- 10 a3) del 25 al 70 % en peso, preferentemente del 33% al 65 % en peso, relativo al peso total del producto final, de uno o de varios óxidos de alquileo con de 2 a 4 átomos de carbono.
2. Polieteresterpoliol según la reivindicación 1, caracterizado porque los polioles o poliaminas del componente a1) se seleccionan del grupo constituido por azúcares, pentaeritrita, sorbita, trimetilolpropano, glicerina, tolulendiaminas, etilendiaminas, etilenglicol, propilenglicol, agua y mezclas de estos.
- 15 3. Polieteresterpoliol según la reivindicación 2, caracterizado porque el componente a1) contiene una mezcla de glicerina y sacarosa, preferentemente con una razón de mezcla de sacarosa a glicerina en el rango de 9:1 a 1:1, de manera especialmente preferente de sacarosa a glicerina de 4:1 a 1:1, relativa a los porcentajes en peso.
4. Polieteresterpoliol según la reivindicación 2 ó 3, caracterizado porque el componente a2) se selecciona del grupo constituido por aceite de soja, aceite de colza, aceite de palma, aceite de oliva, aceite de girasol, sebo, aceite de pescado y mezclas de estos, preferentemente de mezclas que contienen aceite de soja, aceite de colza y/o aceite de palma, de manera especialmente preferente aceite de soja.
- 20 5. Polieteresterpoliol según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el óxido de alquileo del componente a3) se selecciona del grupo que contiene óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y mezclas de estos, preferentemente de mezclas que contienen óxido de propileno y óxido de etileno, de manera especialmente preferente óxido de propileno.
- 25 6. Polieteresterpoliol según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque tiene una funcionalidad de 2,5 a 8, preferentemente de 4 a 6,5.
7. Polieteresterpoliol según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, donde presenta un índice de acidez menor o igual a 0,5 mg KOH/g de, determinado según la norma DIN 53402.
- 30 8. Polieteresterpoliol según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, donde el polieteresterpoliol se ha preparado con empleo de un catalizador amínico, preferentemente de un imidazol.
9. Procedimiento para la producción de un polieteresterpoliol con un índice de OH de 480 a 580 mg KOH/g de, determinado según la norma DIN 53240, donde se transforma
- 35 a1) del 5 al 63 % en peso, preferentemente del 21 al 50% en peso, relativo al peso total del producto final, de uno o varios compuesto(s) con por lo menos dos grupos OH y/o compuesto(s) con por lo menos dos grupos NH o de mezclas de estos, con una funcionalidad media de 2,5 a 8, preferentemente de 4 a 6.5, de manera especialmente preferente 4 a 6.0, de manera totalmente preferente de 4.2 a 5.5, con,
- a2) relativo al peso total del producto final, un 10-22 % en peso de uno o varios triglicéridos de ácido graso, que contienen ácidos grasos con de 10 a 22 átomos de carbono, que no tengan ningún grupo OH libre, y
- 40 a3) del 25 al 70 % en peso, preferentemente del 33% al 65 % en peso, relativo al peso total del producto final, de uno o de varios óxidos de alquileo con de 2 a 4 átomos de carbono, utilizando un catalizador básico.
10. Procedimiento para la producción de un polieteresterpoliol según la reivindicación 9, donde el catalizador básico se selecciona del grupo que contiene KOH y compuestos amínicos, preferentemente de compuestos amínicos, de manera especialmente preferente imidazol.
- 45 11. Procedimiento para la producción de un polieteresterpoliol según la reivindicación 9 ó 10, donde el procedimiento se realiza en un paso de proceso.

12. Procedimiento para la producción de un polieteresterpoliol según una de las reivindicaciones 9 a 11, donde los polioles o poliaminas del componente a1) se seleccionan del grupo constituido por azúcares, pentaeritrita, sorbita, trimetilolpropano, glicerina, toluilendiaminas, etilendiaminas, etilenglicol, propilenglicol, agua y mezclas de estos.
- 5 13. Procedimiento para la producción de un polieteresterpoliol según una de las reivindicaciones 9 a 12, donde el componente a1) una mezcla de glicerina y sacarosa contiene, preferentemente con una razón de mezcla de sacarosa a glicerina en el rango de 9:1 a 1:1, de manera especialmente preferente de sacarosa a glicerina de 4:1 a 1:1, relativa a los porcentajes en peso.
- 10 14. Procedimiento para la producción de un polieteresterpoliol según una de las reivindicaciones 9 a 13, donde el componente a2) se selecciona del grupo consistente en aceite de soja, aceite de colza, aceite de palma, aceite de oliva, aceite de girasol, sebo, aceite de pescado y mezclas de estos, preferentemente de mezclas que contienen aceite de soja, aceite de colza y/o aceite de palma, de manera especialmente preferente aceite de soja.
- 15 15. Procedimiento para la producción de un polieteresterpoliol según una de las reivindicaciones 9 a 14, donde el óxido de alquileo del componente a3) se selecciona del grupo que contiene óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y mezclas de estos, preferentemente de mezclas que contienen óxido de propileno y óxido de etileno, de manera especialmente preferente óxido de propileno.
16. Procedimiento para la producción de un polieteresterpoliol según una de las reivindicaciones 9 a 15, donde el polieteresterpoliol presenta una funcionalidad de 2,5 a 8, preferentemente de 4 a 6, 5.
- 20 17. Procedimiento para la producción de un polieteresterpoliol según una de las reivindicaciones 9 a 16, donde el polieteresterpoliol presenta un índice de acidez menor o igual a 0,5 mg KOH/g de, determinado según la norma DIN 53402.
18. Procedimiento para la producción de un poliuretano, donde el polieteresterpoliol según una de las reivindicaciones 1 a 8, o un polieteresterpoliol producible según el procedimiento de una de las reivindicaciones 9 a 17, se transforma con por lo menos un isocianato, opcionalmente empleando por lo menos un propelente.